

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-186293

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl. H01L 35/14
C01G 9/00(21)Application number : 06-328259 (71)Applicant : SEIBU GAS KK
OSAKA GAS CO LTD(22)Date of filing : 28.12.1994 (72)Inventor : ARAI HIROMICHI
OOTAKI MICHITAKA
KIMURA HIDEKI
ONISHI HISAO

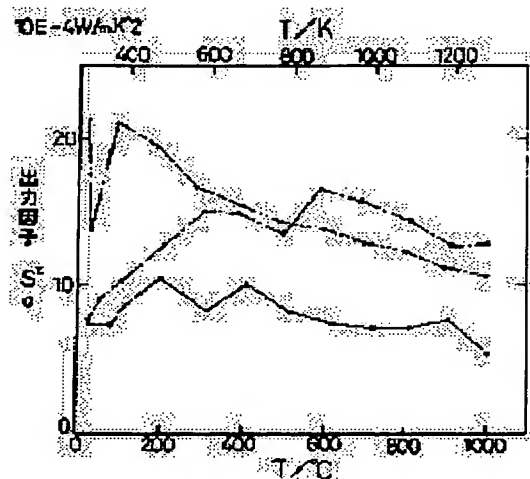
(54) MATERIAL FOR THERMAL POWER GENERATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a material for thermal power generation which displays a large output factor in a wide temperature range and which has a high thermoelectric characteristic even at a high temperature of 1000° C or higher by a method wherein the material is composed of a composite oxide of zinc oxide and alumina.

CONSTITUTION: A zinc oxide-based composite oxide in which a part of zinc for zinc oxide has been substituted for aluminum can be expressed by Formula, where its substitution amount (x) is within a range of $1 > x > 0$ and δ is a very small value. Its conductivity is high (about 100S/cm) within a wide temperature range (0 to 1000° C), and its Seebeck coefficient (100 to 200 μ V/° C) as an absolute value is high. As a result, an

output factor which is obtained becomes 5 to 10 times that of an iron silicate-based compound. In addition, since its oxidation-resistant characteristic is high, a material for thermal power generation material is stable at a high temperature of 1000° C or higher, it displays an excellent thermoelectric characteristic, and its coating operation is not required. Consequently, its upper operating temperature can be made high, its conversion efficiency can be enhanced. In addition, as compared with a semiconductor thermoelectric material in conventional cases, its mechanical strength is high, and it is hard to break. In addition, the material is low-cost, it can be manufactured simply, and its cost as a whole is low.

(Zn_{1-x}Al_x)O_{1-δ}

BEST AVAILABLE COPY

51

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-186293

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 35/14

C 0 1 G 9/00

B

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-328259

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000196680

西部瓦斯株式会社

福岡県福岡市博多区千代1丁目17番1号

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 荒井 弘通

福岡県福岡市早良区百道浜1丁目5番1-305号

(72) 発明者 大瀧 倫卓

福岡県大野城市白木原2丁目6番31-205号

(74) 代理人 弁理士 早川 政名

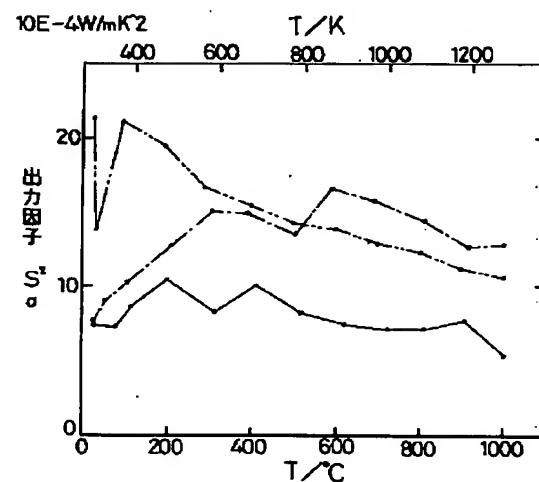
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱発電材料

(57) 【要約】

【目的】 広い温度範囲で大きな出力因子を示し、1000℃以上の高温でも高い熱電特性が得られる熱発電材料を得る。

【構成】 酸化亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換した複合酸化物を熱発電材料とする。



— X=0.01 (相対密度 99%)

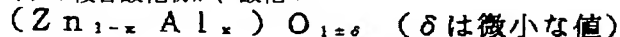
— X=0.02 (相対密度 99%)

— X=0.05 (相対密度 99%)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物からなることを特徴とする熱発電材料。

【請求項 2】酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物が、酸化*



と表示すると $1 > x > 0$ であることを特徴とする請求項 1 記載の熱発電材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱発電材料、特に酸化亜鉛系複合酸化物からなる熱発電材料に関する。

【0002】

【従来の技術】熱電素子に温度差 ΔT を与えたときの熱起電力を $S \Delta T$ 、素子の内部抵抗を γ 、外部負荷抵抗を R 、電流を I とすると、発生する電力 P は、

$$P = (S \Delta T - \gamma I) = R I^2$$

となる。 P が最大となるのは $\gamma = R$ の時で、このとき ※

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + \frac{T_c}{T_h}}$$

で与えられる。 M 中の $Z [K^{-1}] = S^2 \sigma / \kappa$ が大きいほど変換効率は向上するのでこの値 Z は性能指数と呼ばれ、熱電材料にはゼーベック係数 $S [V/K]$ と導電率 $\sigma [S/m]$ が大きく、熱伝導率 $\kappa [W/mK]$ の小さいことが要求される。 κ の正確な測定は容易でないが、同種の物質間では S や σ ほど変化しないので、 κ を省略した出力因子 $S^2 \sigma [W/mK^2]$ もしばしば比較 30

【0003】また、温度差 $T_h - T_c$ が大きいほど効率が上がるので、高温側の作動温度を高めることによって変換効率を向上させることができる。従って、高温の大気中で利用できる熱発電材料は、耐熱性と、耐酸化性に優れているという化学的性質も具備していなければならない。

【0004】このような条件をある程度満たしている材料として遷移金属ケイ化物を挙げることができる。遷移金属ケイ化物は元来耐熱材料として開発されてきた物質 40 であり、鉄ケイ化物 ($FeSi_2$) は高温大気中でも安定で、比較的大きな性能指数を示すため、活発に研究されている。この鉄ケイ化物系の熱発電材料として代表的なものに、鉄ケイ化物 ($FeSi_2$) にマンガン (Mn) やアルミニウム (Al) を加えた化合物がある。

(特開昭60-43881号公報及び特開昭60-43882号公報参照)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記 $FeSi_2$ 系の化合物はゼーベック係数 $S : 150 \sim 250 \mu V /$ 50

* 亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換したものであり、これを

【数 1】

$$I = \frac{S \Delta T}{2r} \quad \therefore P_{\max} = \frac{S^2 \Delta T^2}{4r}$$

10 ここで $\sigma = 1 / \gamma$ 、 $Z = S^2 \sigma / \kappa$ とおけば、

【数 3】

$$P_{\max} = \frac{1}{4} Z \kappa \Delta T^2$$

である。また、熱発電の最大変換効率 η_{\max} は、高温側及び低温側を夫々 T_h 及び T_c とすると近似的に

【数 4】

$$\text{ただし } M = \sqrt{1 + Z \left(\frac{T_h + T_c}{2} \right)}$$

℃、導電率 $\sigma : 50 \sim 100 S/cm$ であり、ゼーベック係数 S は高いが、導電率 σ が小さいために、出力因子 $S^2 \sigma [W/mK^2]$ が小さくなり、熱発電材料として用いた場合に十分な最大出力が得られない。また、これらの化合物では作動温度が $600^\circ C$ 付近で熱電特性が最大となり、温度が高くなるにつれて特性が悪くなる傾向があった。

【0006】そこで、より効率のよい熱発電を行うためには、より高いゼーベック係数 S と導電率を有し、より大きな出力因子 $S^2 \sigma [W/mK^2]$ を有すると共に広い温度範囲で高い熱電特性を示す熱発電材料の開発が求められている。

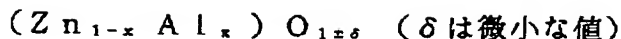
【0007】本発明はこのような状況に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、更に優れた最大出力を示し、 $1000^\circ C$ 以上の高温でも高い熱電特性が得られる新規な熱発電材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】空気中での高温作動という点で酸化物材料は極めて有利なはずである。そこで、発明者らは導電率が高くかつ高温の大気中で安定な種々の複合酸化物に着目して熱電特性を検討したところ、酸化亜鉛 (ZnO) 系複合酸化物、特に亜鉛 (Zn) の一部をアルミニウム (Al) で置換した ZnO 系複合酸化物が高い熱電特性が得られることを見出し発明を完成した。

【0009】上記酸化亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換した酸化亜鉛系複合酸化物は、

【数5】



と表示することができるが、この発明における酸化亜鉛系複合酸化物はアルミニウムの置換量を x で表すことができ、この置換量 x は $1 > x > 0$ の範囲である。

【0010】この酸化亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換した複合酸化物では、広い温度範囲（0～1000℃）で高い導電率（約1000 S/cm）、高いゼーベック係数、正確には高い絶対値のゼーベック係数《n型材料ではゼーベック係数をマイナスで表示する》（100～200 μV/℃）を示すため、得られる出力因子も鉄ケイ化物系化合物の5～10倍にもなる。

【0011】この発明の酸化亜鉛系複合酸化物を製造する方法としては、粉末焼結法を用いることができる。

【0012】

【実施例】ZnOとAl₂O₃を夫々秤量後よく混合して、ラバープレスを行い、長方形に成形後、1400℃付近で約10時間焼成して、 $x=0.01$ 、 $x=0.02$ 、 $x=0.05$ の三種類の $(Zn_{1-x}Al_x)O$ 焼結体試料を得た。これらの相対密度は夫々99%である。これらの焼結体試料の導電率、ゼーベック係数、出力因子の温度依存性について測*

*定した。測定結果は夫々図1、図2、図3の通りであった。

【0013】

【効果】本発明の、酸化亜鉛の亜鉛の一部をアルミニウムで置換した酸化亜鉛系複合酸化物熱発電材料は、0～1000℃の広い温度範囲において鉄ケイ化物系化合物熱発電材料の5～10倍の出力因子を示し、高い熱電特性が得られる。しかも、耐酸化性が高いので1000℃以上の高温でも安定で、優れた熱電特性を示し、コーティングも不要である。従って、高温側の作動温度を高くできるため、変換効率の向上が図れる。また、従来の半導体熱電材料に比べて、機械的強度が高く、割れたりし難い。しかも、材料が安価であり、製造も簡単で、トータルコストも安くなる。

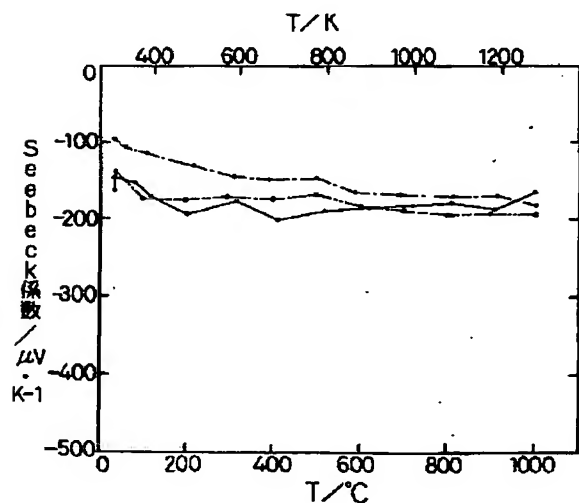
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明熱発電材料のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ。

【図2】導電率の温度依存性を示すグラフ。

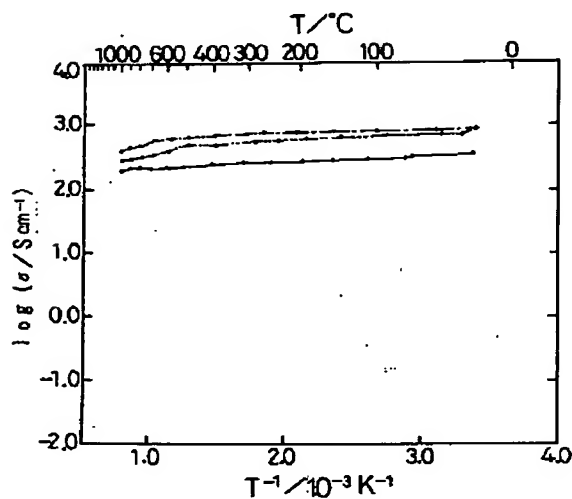
【図3】出力因子の温度依存性を示すグラフ。

【図1】



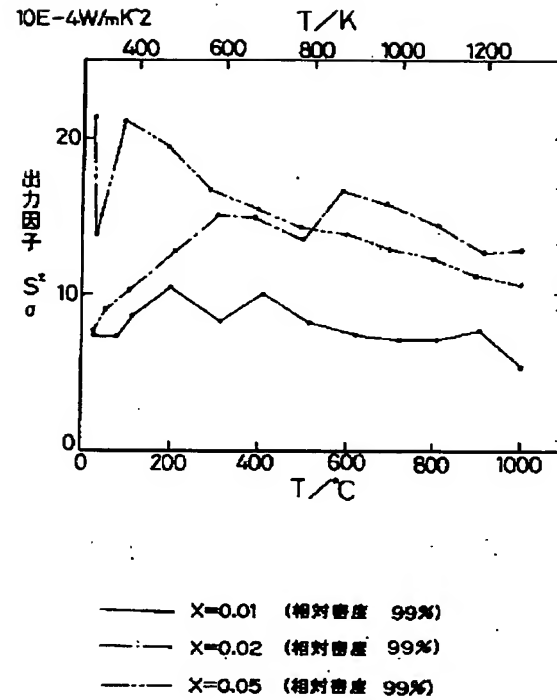
— $x=0.01$ (相対密度 99%)
 — $x=0.02$ (相対密度 99%)
 - - - $x=0.05$ (相対密度 99%)

【図2】



— $x=0.01$ (相対密度 99%)
 — $x=0.02$ (相対密度 99%)
 — $x=0.05$ (相対密度 99%)

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 秀樹
福岡県福岡市博多区千代1丁目17番1号
西部瓦斯株式会社内

(72)発明者 大西 久男
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内